

6

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-322220

(P2002-322220A)

(43) 公開日 平成14年11月8日 (2002.11.8)

| (51) Int.Cl. <sup>7</sup> | 識別記号 | F I            | ノート*(参考)  |
|---------------------------|------|----------------|-----------|
| C 0 8 F 220/34            |      | C 0 8 F 220/34 | 4 J 0 1 1 |
| 2/50                      |      | 2/50           | 4 J 1 0 0 |
| 220/20                    |      | 220/20         |           |

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2001-125204 (P2001-125204)

(22) 出願日 平成13年4月24日 (2001.4.24)

(71) 出願人 000132404

株式会社スリーポンド

東京都八王子市狭間町1456番地

(72) 発明者 春藤 義宗

東京都八王子市狭間町1456番地株式会社スリーポンド内

Fターム(参考) 4J011 QA12 QA13 QA22 QA23 QA24

QA38 SA01 SA31 SA84 SA85

SA86 UA06 WA06

4J100 AL62Q AL63Q AM05P CA04

JA03

(54) 【発明の名称】  $\alpha$ -シアノアクリレート含有光硬化性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 耐溶剤性に優れた  $\alpha$ -シアノアクリレート含有光硬化性樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 下記 (A) ~ (D) を含む  $\alpha$ -シアノアクリレート含有光硬化性樹脂組成物とした。

(A)  $\alpha$ -シアノアクリレート

(B) 分子内に (メタ) アクリロイル基を2つ以上有する光重合性樹脂

(C) 分子内結合開裂型ラジカル重合開始剤

(D) 芳香族電子系配位子を有する周期律表第V I I I 族の遷移金属メタロセン化合物または P t (A c A c)

2 から選択される1種以上の化合物

## 【特許請求の範囲】

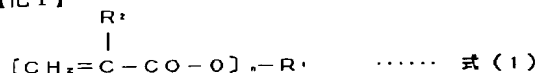
【請求項 1】 下記 (A) ~ (D) を含む光硬化性樹脂組成物

- (A)  $\alpha$ -シアノアクリレート  
 (B) 分子内に (メタ) アクリロイル基を 2 つ以上有する光重合性樹脂  
 (C) 分子内結合開裂型ラジカル重合開始剤  
 (D) 芳香族電子系配位子を有する周期律表第 V I I I 族の遷移金属メタロセン化合物または Pt (A c A c)<sub>2</sub> から選択される 1 種以上の化合物

【請求項 2】  $\alpha$ -シアノアクリレート (A) に対して、前記光重合性樹脂 (B) を 5 ~ 95 重量%、分子内結合開裂型ラジカル重合開始剤 (C) を 0.1 ~ 10 重量部、有機遷移金属化合物 (D) を 1 ~ 100000 ppm 含む請求項 1 記載の  $\alpha$ -シアノアクリレート含有光硬化性樹脂組成物

【請求項 3】 前記光重合性樹脂 (B) が下記一般式 (1) で表される 1 種以上の化合物である請求項 1 に記載の  $\alpha$ -シアノアクリレート含有光硬化性樹脂組成物

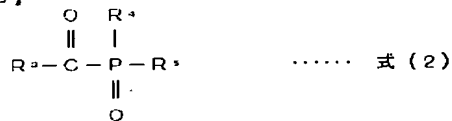
## 【化 1】



(式中、 $R^1$  は炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、 $R^2$  は水素又はメチル基を示し、 $n$  は 2 以上の正数を表す。)

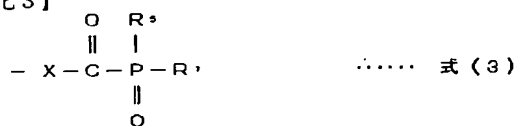
【請求項 4】 前記分子内結合開裂型ラジカル重合開始剤が下記式 (2) で示される化合物である請求項 1 に記載の  $\alpha$ -シアノアクリレート含有光硬化性組成物。

## 【化 2】



(式中、 $R^3$ 、 $R^4$  は低級アルキル基、低級アルコキシ基、或いはフェニル基、1 ~ 3 個の低級アルキル基或いは低級アルコキシ基で置換されたフェニル基を示し、 $R^3$ 、 $R^4$  は同一でも異なっても良い。 $R^5$  は未置換或いはアセチルオキシ基により置換された炭素数 1 ~ 18 の直鎖状又は分岐状のアルキル基、又は炭素数 3 ~ 12 のシクロアルキル基、低級アルキル基、低級アルコキシ基、又は未置換或いはハロゲン原子により置換されたアリール基、或いは下記式 (3) で示される原子団である。)

## 【化 3】

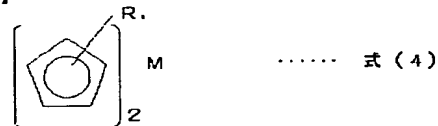


(式中  $R^6$  及び  $R^7$  は前記  $R^3$ 、 $R^4$  と同一、 $X$  は  $P$ -フェニレン基を意味する。)

【請求項 5】 前記芳香族電子系配位子を有する周期律表第 V I I I 族の遷移金属メタロセン化合物 (D) が、 $\pi$ -アレーン、インデニル又は  $\eta$ -シクロペンタジエニルから選択される芳香族電子系配位子を有する請求項 1 に記載の  $\alpha$ -シアノアクリレート含有光硬化性樹脂組成物

【請求項 6】 前記芳香族電子系配位子を有する周期律表第 V I I I 族の遷移金属メタロセン化合物 (D) が、下記式 (4) で表される 1 種以上の化合物である請求項 1 に記載の  $\alpha$ -シアノアクリレート含有光硬化性樹脂組成物

## 【化 4】



(式中、 $M$  は周期律表第 V I I I 族の遷移金属、 $R$  はハロゲン原子、若しくは炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基、炭素数 1 ~ 20 のハロゲン化炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基又はリン含有基を示し、各  $R$  は同一でも異なってもよく、 $R$  同士が架橋していてもよい。また、 $a$  は 0 ~ 5 の整数を示す。各 ( $R_a-Cp$ ) 基 ( $Cp$  は  $\eta$ -シクロペンタジエニルを示す。) は同一でも異なってもよい。)

【請求項 7】 前記芳香族電子系配位子を有する周期律表第 V I I I 族の遷移金属メタロセン化合物 (D) が、芳香族電子系配位子を有する鉄、オスミウム、ルテニウム、コバルト又はニッケルより選択される 1 種以上の化合物である請求項 1 に記載の  $\alpha$ -シアノアクリレート含有光硬化性樹脂組成物。

【請求項 8】 前記芳香族電子系配位子を有する周期律表第 V I I I 族の遷移金属メタロセン化合物 (D) が、芳香族電子系配位子を有する鉄、オスミウム又はルテニウムより選択される 1 種以上の化合物である請求項 1 に記載の  $\alpha$ -シアノアクリレート含有光硬化性樹脂組成物

【請求項 9】 前記芳香族電子系配位子を有する周期律表第 V I I I 族の遷移金属メタロセン化合物 (D) が、芳香族電子系配位子を有する鉄より選択される 1 種以上の化合物である請求項 1 に記載の  $\alpha$ -シアノアクリレート含有光硬化性樹脂組成物

【請求項 10】 前記芳香族電子系配位子を有する周期律表第 V I I I 族の遷移金属メタロセン化合物 (D) が、低級アルキル置換フェロセン化合物である請求項 1 に記載の  $\alpha$ -シアノアクリレート含有光硬化性樹脂組成物

【請求項 11】 前記低級アルキル置換フェロセン化合物が、下記式 (5) で示される化合物である請求項 1 に記載の  $\alpha$ -シアノアクリレート含有光硬化性樹脂組成物

## 【化 5】



Fc

..... 式(5)



R.

(式中、Rは低級アルキル基を示し、aは0～5の正数、bは1～5の正数を示し、a及びbが1以上の場合、またはaが0でbが2以上の場合、各Rは同一でも異なってもよい。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、瞬間接着剤として知られるα-シアノアクリレートを含む光硬化性組成物に関するものであり、光照射により硬化させることで従来のα-シアノアクリレート系接着剤とは異なり耐溶剤性が向上するα-シアノアクリレート含有光硬化性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】α-シアノアクリレート系接着剤は、被着体表面に吸着されている微量の水分により急速にアニオン重合硬化して被着体同士を短時間で極めて強固に接着させることから、一液常温硬化型の瞬間接着剤として、金属、プラスチック、ゴム、木材などの接着に広く利用されている。

【0003】α-シアノアクリレート系接着剤の周知の問題は、硬化物がジメチルホルムアミド、アセトン、ニトロメタン、ジクロロメタン等に代表される、双極性非プロトン溶媒と呼ばれる溶剤やアルカリ性溶媒への耐久性が悪いことである。そのため、常温24時間程度、上記溶媒に浸漬ただけで急激な接着強度の低下がおこる場合がある。

【0004】この理由は、α-シアノアクリレート系接着剤は、その硬化物が一般的に架橋構造を持たない直鎖状ポリマーであるため、耐溶剤性が不十分であると考えられる。

【0005】そこで、α-シアノアクリレート系接着剤に耐溶剤性を付与する目的で、架橋構造の導入を目的とした多価シアノアクリレート(特開平7-33726号公報)を配合する公知技術がある。

【0006】しかしながら、これら従来技術は耐溶剤性という面では有用であるが、その製造法が極めて困難であり、実用性に欠けるという問題点があった。

【0007】一方、α-シアノアクリレートに光硬化性を付与する目的で、特開平9-249708号公報にはメタロセン化合物またはメタロセン化合物および開裂型光開始剤を配合することが、また、米国特許第5652280号には、Pt(acac)<sub>2</sub>またはメタロセン化合物を配合することが、また、特開平11-106372号公報には、2'-アクリロイルオキシアルキル2

α-シアノアクリレートと光重合開始剤を配合することが開示されているが、これらには耐溶剤性については何等開示がない。

【0008】また、α-シアノアクリレート鎖に架橋構造を導入する方法として、特開平6-145605号公報にα-シアノアクリレートに多官能アクリレートを配合することにより、アニオン重合による硬化終了後にラジカル重合により網目状の架橋構造を導入する方法が開示されている。

10 【0009】しかしながら、上記組成物では、アニオン重合であるα-シアノアクリレートと多官能アクリレートとの共重合は期待できないため、初期にアニオン重合により形成されたα-シアノアクリレート鎖に架橋構造は導入されていない。

【発明が解決しようとする課題】この発明の目的は、上述のような問題を解決しようとしてなされたもので、すなわち、耐溶剤性に優れたα-シアノアクリレート含有光硬化性樹脂組成物を提供しようとするものである。

【0010】

20 【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記課題を解決するため鋭意検討した結果、上記課題が下記配合のα-シアノアクリレート含有光硬化性樹脂組成物により解決できることを見いだしたのである。すなわち、下記(A)～(D)を含むα-シアノアクリレート含有光硬化性樹脂組成物(A) α-シアノアクリレート

(B) 分子内に(メタ)アクリロイル基を2つ以上有する光重合性樹脂

(C) 分子内結合開裂型ラジカル重合開始剤

30 (D) 芳香族電子系配位子を有する周期律表第V I I I族の遷移金属メタロセン化合物またはPt(acac)<sub>2</sub>から選択される1種以上の化合物により、前述の課題を解決した。

【0011】この発明に使用できるα-シアノアクリレート(A)としては、特に制限はないが下記式(6)で示される化合物が挙げられる。

H<sub>2</sub>C=C(CN)-COOR ..... 式(6)

(式中、(Rはアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、アリール基等のエステル残基である。エステル残基の炭素数は特に限定されないが、通常1～8の炭素を持つものが用いられている。また、アルコキシアルキル基やトリアルキルシリルアルキル基といった置換炭化水素基からなるエステル残基も用い得る。)

40 【0012】α-シアノアクリレートの具体例としては、メチルα-シアノアクリレート、エチルα-シアノアクリレート、プロピルα-シアノアクリレート、ブチルα-シアノアクリレート、シクロヘキシルα-シアノアクリレート等のアルキルおよびシクロアルキルα-シアノアクリレート、アリルα-シアノアクリレート、メタリルα-シアノアクリレート、シクロヘキセニルα-

シアノアクリレート等のアルケニルおよびシクロアルケニル $\alpha$ -シアノアクリレート、プロパンギル $\alpha$ -シアノアクリレート等のアルキニル $\alpha$ -シアノアクリレート、フェニル $\alpha$ -シアノアクリレート、トルイル $\alpha$ -シアノアクリレート等のアリール $\alpha$ -シアノアクリレート、ヘテロ原子を含有するメトキシエチル $\alpha$ -シアノアクリレート、エトキシエチル $\alpha$ -シアノアクリレート、フルフリル $\alpha$ -シアノアクリレート、ケイ素を含有するトリメチルシリルメチル $\alpha$ -シアノアクリレート、トリメチルシリルエチル $\alpha$ -シアノアクリレート、トリメチルシリルプロピル $\alpha$ -シアノアクリレート、ジメチルビニルシリルメチル $\alpha$ -シアノアクリレート等が挙げられるが、これらの $\alpha$ -シアノアクリレートは1種類でもよく、また、数種類を混合して使用してもかまわない。

【0013】この発明に使用できる分子内に(メタ)アクリロイル基を2つ以上有する光重合性樹脂(B)は従来から公知の多価(メタ)アクリレートが使用できるが、分子内で(メタ)アクリロイル基を除く部分がC1~C20までの鎖状アルキル基で構成されていることが望ましい。これらの光重合性樹脂として具体的には次のような種々の光重合性樹脂が挙げられるがこれに限定されるものではない。

#### ①ジ(メタ)アクリレート化合物

エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリテトラメチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、2,2-ビス[4-(メタ)アクリロキシジエトキシ]フェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(メタ)アクリロキシポリエトキシ]フェニル]プロパン、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、1,9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパン(メタ)アクリル酸安息香酸エステル、ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート等のジ(メタ)アクリレート

#### ②トリ(メタ)アクリレート化合物

トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンエトキシレートトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンプロポキシレートトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート等のトリ(メタ)アクリレート

#### ③多官能アクリレート化合物

ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタ(メタ)ア

クリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等の多官能(メタ)アクリレート

【0014】上述の(メタ)アクリロイル基を2つ以上有する光重合性樹脂(B)の中で、(メタ)アクリロイル基とアルキル基からなる化合物が好ましい。例えば、分子の末端又は側鎖に(メタ)アクリロイル基を有し、主鎖(枝のある構造を含む)がアルキル若しくはアルキレン構造を有する化合物のことで、具体的にはエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、1,9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、1,3-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,10-デカンジオールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレートである。これらの中でもトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレートが特に好ましい。また、本発明に使用できる光重合性樹脂は一般的に光重合性樹脂として使用されている中から、一つ又は複数の組み合わせから選択して使用することができる。

【0015】これら光重合性樹脂(B)の配合量は $\alpha$ -シアノアクリレート(A)に対し3~95重量%で使用されることが適当であり、好ましくは5重量%~50重量%であり、さらに好ましくは10~30%である。3重量%未満であると耐溶剤性に劣り、95%を越えるとプラスチック材料への接着力が低下する点で不具合がある。

【0016】分子内開裂型光ラジカル開始剤(C)の具体例としては、アセトフェノン系の開裂型光ラジカル開始剤として、4-フェノキシジクロロアセトフェノン、4-*t*-ブチルジクロロアセトフェノン、4-*t*-ブチルトリクロロアセトフェノン、ベンゾイン系の開裂型光ラジカル開始剤として、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、アシルフォスフィンオキシド系の開裂型光ラジカル開始剤としては、メチルイソブチロイル-メチルホスフィネート、メチルイソブチロイル-フェニルホスフィネート、その他の開裂型光ラジカル開始剤として $\alpha$ -アシロキシムエステル、メチルフェニルグリオキシレート、3,3',4,4'-テトラ(*t*-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン等が挙げられるが、これらに限定されるわけではない。

【0017】これら開裂型光ラジカル開始剤(C)は、1種類または複数種類を混合して使用することができるが、保存安定性や光硬化性の経時変化の理由によりアシルフォスフィンオキシド系の開裂型光ラジカル開始剤

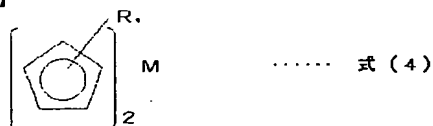
に使用することが好ましい。また、これら開裂型光ラジカル開始剤(C)の添加量は、前記(A)～(C)の各成分の種類や配合量によって異なるが、概ね分子内に(メタ)アクリロイル基を2つ以上有する光重合性樹脂(B)に対して0.01～20phr、より好ましくは、0.5～10phrである。

【0018】この発明に使用できる芳香族電子系配位子を有する周期律表第VIII族の遷移金属メタロセン化合物またはPt(AcAc)<sub>2</sub>から選択される1種以上の化合物(D)としては、特開平9-249708号公報に記載される芳香族電子系配位子を有する周期律表第VIII族の遷移金属メタロセン化合物や、米国特許第5652280号に記載されるPt(AcAc)<sub>2</sub>などの有機遷移金属化合物が使用できる。

【0019】具体的な好ましい芳香族電子系配位子を含有する周期律表第VIII族遷移金属メタロセン化合物としては、下記式(4)の構造式のことを挙げることができる。

【0020】

【化6】



【0021】(式中、Mは周期律表第VIII族の遷移金属、Rはハロゲン原子、若しくは炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基又はリン含有基を示し、各Rは同一でも異なってもよく、R同士が架橋していてもよい。また、aは0～5の整数を示す。)なお、上記式(1)中各(Ra-Cp)基(Cpはη-シクロペンタジエニルを示す。)は同一でも異なってもよい。

【0022】芳香族電子系配位子を含有する周期律表第VIII族遷移金属メタロセン化合物の遷移金属としては鉄、オスミウム、ルテニウム、コバルト、ニッケルが適当であり、とくに、鉄、オスミウムおよびルテニウムが好ましい。

【0023】更に、少なくとも1つ以上の置換基が芳香族電子系配位子に置換されているフェロセン化合物の具体例を下記に示す。

①置換基がハロゲン原子の化合物として、4-アセチル-1'-ブromo-1, 2-ジエチルフェロセン、1'-ブromo-1, 2, 3-トリエチルフェロセン、1-アセチル-1'-ブromo-2, 3-ジエチルフェロセン、1-ヨード-1'- (4-メトキシフェニル) フェロセン、1-ブromo-1'- (エトキシカルボニル) フェロセン、等が挙げられる。

②置換基が炭素数1～20の炭化水素基の化合物とし

て、1, 1'-ジメチルフェロセン、1, 1'-ジ-n-ブチルフェロセン、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)アイロン、1, 1'-ジエチルフェロセン、1, 1'-ジプロピルフェロセン、1, 1'-ジ-n-ペンチルフェロセン、1, 1'-ジ-n-ヘキシルフェロセン、1, 1', 2-トリメチルフェロセン、1, 1', 2-トリエチルフェロセン、1, 1', 2-トリプロピルフェロセン、1, 1', 2-トリ-n-ブチルフェロセン、1, 1', 2-トリ-n-ペンチルフェロセン、1, 1', 2-トリ-n-ヘキシルフェロセン、1, 1', 3-トリメチルフェロセン、1, 1', 3-トリエチルフェロセン、1, 1', 3-トリプロピルフェロセン、1, 1', 3-トリ-n-ブチルフェロセン、1, 1', 3-トリ-n-ペンチルフェロセン、1, 1', 3-トリ-n-ヘキシルフェロセン、1, 1', 2, 3'-テトラメチルフェロセン、1, 1', 2, 3'-テトラエチルフェロセン、1, 1', 2, 3'-テトラプロピルフェロセン、1, 1', 2, 3'-テトラ-n-ブチルフェロセン、等が挙げられる。

③置換基が炭素数1～20のハロゲン化炭化水素基の化合物として、1-メチル-1'- (クロロメチル) フェロセン、1-クロロ-1'- (クロロメチル) フェロセン、1-メチル-1'- (ブromoメチル) フェロセン、1-メチル-1'- (ヨウドメチル) フェロセン、1, 1'-ジ- (クロロメチル) フェロセン、1, 1', 2-トリ- (クロロメチル) フェロセン、1, 1', 2, 2'-テトラ- (クロロメチル) フェロセン、ビス(ペンタクロロメチルシクロペンタジエニル)アイロン、ビス(ペンタブromoメチルシクロペンタジエニル)アイロン、等が挙げられる。

④置換基が炭素数1～20のケイ素含有基の化合物として、1-メチル-1'- (トリメチルシリルメチル) フェロセン、1-メチル-1'- (トリメチルシリルエチル) フェロセン、1-メチル-1'- (トリメチルシリルプロピル) フェロセン、1, 1'-ジ- (トリメチルシリルメチル) フェロセン、1, 1'-ジ- (トリメチルシリルエチル) フェロセン、1, 1'-ジ- (ジメチルシリルメチル) フェロセン、1-アセチル-1'- (トリメチルシリルメチル) フェロセン、1, 1'-ジ- (トリメチルシリルメチル) フェロセン、1, 1'-ジ- (トリメチルシリルメチル) フェロセン、1-アセチル-2- (トリメチルシリルメチル) フェロセン、1, 1'-ジ-アセチル-3- (トリメチルシリルメチル) フェロセン、等が挙げられる。

⑤置換基が炭素数1～20の酸素含有基の化合物として、1, 1'-ジ- (アセチルシクロペンタジエニル) アイロン、1, 1'-ジベンゾイルフェロセン、1, 1'-ビス(1-オキシニル) フェロセン、1, 1'-ビス(1-オキソオクタデシル) フェロセン、1, 1'-ビス(1-オキソヘキシル) フェロセン、1-アセチル-1'-エチニルフェロセン、フェロセニルビニルケト

ン、フェロセニルメチルメタクリレート、フェロセニルビニルエーテル、等が挙げられる。

⑥置換基が炭素数 1～20 のイオウ含有基の化合物として、1, 1'-ビス (4-メルカプト-1-オキソブチル) フェロセン、1-(2-フェニルエチル)-1'-(2-チエニルカルボニル) フェロセン、1-エチル-3-(1-ヒドロキシエチル)-1'-(2-チエニルカルボニル) フェロセン、1-(フェニルアセチル)-1'-(2-チエニルカルボニル) フェロセン、1-ベンゾイル-1'-(2-チエニルカルボニル) フェロセン、1-アセチル-1'-(メトキシサルフォニル) フェロセン、1-アセチル-1'-サルフォフェロセン、等が挙げられる。

⑦置換基が炭素数 1～20 のリン含有基の化合物として、1, 1'-ビス (ジフェニルホスフィノ) フェロセン、1-アセチル-1'-(ジフェニルホスフィノ) アセチル) フェロセン、1, 1'-ビス (ジフェニルホスフィノ) アセチル) フェロセン、1-(ジフェニルホスフィノ)-1'-ホルミルフェロセン、1-アセチル-1'-(ジフェニルホスフィノ) フェロセン、1-アセチル-1'-(ジフェニルホスフィニル) フェロセン、等が挙げられる。

⑧置換基同士が架橋している化合物として、1, 1'-ジアセチル-2, 3'-(1, 3-プロパネジール) フェロセン、1, 2'-ジアセチル-1, 4'-(1, 4-ブタネジール) フェロセン、1, 1'-ビス (メトキシカルボニル)-2, 2'-(オキシビス (メチレン)) フェロセン、1, 1'-ビス (エトキシカルボニル)-2, 2'-(オキシビス (メチレン)) フェロセン、等が挙げられる。

【0024】この発明における組成物の必須成分である芳香族電子系配位子を有する周期律表第 V I I I 族の遷移金属メタロセン化合物または  $Pt(AcAc)_2$  から選択される 1 種以上の化合物 (D) の配合量は、 $\alpha$ -シアノアクリレート (A) の重量に対して 1～100000ppm で使用される。好ましくは約 20～約 50000ppm であり、更に好ましくは約 100～約 100000ppm である。また、これら (D) 成分は必要に応じて 1 種または数種を混合して使用する。

【0025】この発明の  $\alpha$ -シアノアクリレート含有光硬化性樹脂組成物の調整は、前記した  $\alpha$ -シアノアクリレート (A) に、分子内に (メタ) アクリロイル基を 2 つ以上有する光重合性樹脂 (B)、分子内結合開裂型ラジカル重合開始剤 (C) および芳香族電子系配位子を有する周期律表第 V I I I 族の遷移金属メタロセン化合物または  $Pt(AcAc)_2$  (D) のそれぞれを混合し、攪拌して (B) 成分 (C) 成分および (D) 成分を (A) 成分に確実に溶解・相溶させることにより製造される。また、(C) 成分、(D) 成分を溶解させるのに加熱攪拌が必要な場合は、(A) 成分、(B) 成分が変

質或いは加熱重合を起こさない程度の温度 (一般的には 60℃程度) で加熱し、加熱攪拌を行うが、一般には常温で、溶解、相溶するので、特に加熱攪拌を行う必要はない。

【0026】また、本発明の (A)～(D) からなる  $\alpha$ -シアノアクリレート含有光硬化性組成物は、紫外線や可視光などの光で硬化するので、可視光線や紫外線などに暴露されないように常に遮光状態に保つことが好ましい。

【0027】さらに、この発明の効果を損なわない限り、更に下記の成分の幾つかを加えてもよい。

- (1) アニオン重合禁止剤
- (2) ラジカル重合禁止剤
- (3) 光硬化促進剤
- (4) 増粘剤
- (5) 硬化促進剤、タフナーおよび熱安定剤のような特定添加剤
- (6) 香料、染料、顔料等

【0028】アニオン重合禁止剤は、組成物の貯蔵の間の安定性を増大させるために加えられる。既知の禁止剤の例として、二酸化硫黄、三酸化硫黄、酸化窒素、フッ化水素や  $p$ -トルエンスルホン酸等が挙げられる。このアニオン重合禁止剤の添加量は、 $\alpha$ -シアノアクリレート (A) 成分の重量に対して 0.1～10,000ppm である。

【0029】ラジカル重合禁止剤の例としては、キノン、ヒドロキノン、 $t$ -ブチルカテコール、 $p$ -メトキシフェノール等が挙げられる。このラジカル重合禁止剤の添加量は、 $\alpha$ -シアノアクリレート (A) 成分の重量に対して 0.1～10,000ppm である。

【0030】増粘剤は組成物の粘度を増大させるために加えられる。増粘剤の例として、ポリ (メチル) メタクリレート、メタクリレートタイプ共重合体、アクリル系ラバー、ウレタンアクリレートオリゴマー、エポキシアクリレートオリゴマー、エポキシ化油アクリレートオリゴマー、不飽和ポリエステルオリゴマー、ポリエステルアクリレートオリゴマー、ポリエーテルアクリレートオリゴマー、セルロース誘導体、ポリビニルアセテートおよびポリ ( $\alpha$ -シアノアクリレート) 等が挙げることができる。

【0031】通常の多くの重合体添加剤もまた強硬化のために加えられる。その例として、アクリル系エラストマー、アクリロニロリル共重合体エラストマー、フルオロエラストマーおよび微細シリカフィラー等の充填剤が挙げられる。これらの物質は、増粘剤としても機能する。また、この発明では他の添加剤として、当業者に周知のものを使用することができる。

【0032】この発明による、組成物は、従来から使用されている様々な  $\alpha$ -シアノアクリレートとしての用途や、光硬化性樹脂の用途に使用することができる他、例

例えば電子部品の封止や釣り竿におけるリールシート、糸通しガイド等の取り付けや、コイル等の線材の固定や、リード線やカテーテル様な柔軟な素材の結合部の封止や保護コーティング、歯科治療用の接着剤や充填剤、スクリーン印刷用プリント版のメッシュと基材の接着等に有用に使用することができる。

### 【0033】

【発明の実施の形態】以下本発明を実施例を用いて詳述する。

### 【0034】

| 10                        |             |        |        |        |        |        |        |        |       |       |        |       |       |     |
|---------------------------|-------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|-------|--------|-------|-------|-----|
|                           |             | 実施例    | 実施例    | 実施例    | 実施例    | 実施例    | 実施例    | 実施例    | 実施例   | 実施例   | 比較例    | 比較例   | 比較例   | 比較例 |
|                           |             | 1      | 2      | 3      | 4      | 5      | 6      | 7      | 8     | 9     | 10     | 11    | 12    | 13  |
| A                         | TB1741      | 10     | 10     | 10     | 10     | 10     | 10     | 10     | 10    | 10    | 10     | 10    | 10    | 10  |
| B                         | A-TMPT      | 10     | 10     | 10     | 10     | 10     | 10     | 10     | 10    | 10    | 10     | 10    | 10    | 10  |
| TMPT                      |             |        |        |        |        |        | 10     |        |       |       |        |       |       |     |
| C                         | TMPPAD      | 0.04   | 0.05   | 0.12   | 0.15   | 0.20   |        | 0.04   |       |       |        |       | 0.19  |     |
| Irg184                    |             |        |        |        |        |        | 0.21   |        | 0.20  |       |        |       |       |     |
| ダロキュア1173                 |             |        |        |        |        |        |        |        | 0.20  |       |        |       |       |     |
| D                         | エチルフェニルエーテル | 0.0005 | 0.0005 | 0.0005 | 0.0005 | 0.0005 | 0.0005 |        |       |       | 0.0005 |       |       |     |
| ルテノン                      |             |        |        |        |        |        | 0.003  | 0.003  | 0.003 | 0.003 |        | 0.003 |       |     |
| 光硬化性(mJ/cm <sup>2</sup> ) |             | 1000   | 1000   | 1000   | 1000   | 1000   | 2000   | 2000   | 6000  | 6000  | 未硬化    | 4000  | 16000 | 未硬化 |
| 硬化物重量減損率                  |             | 0.895  | 0.897  | 1.026  | 1.031  | 1.034  | 0.862  | 1.009  | 1.036 | 1.032 | 未定     | 1.127 | 未定    | 未定  |
| 硬化物重量減損率                  |             | 0.895  | 0.897  | 1.042  | 1.032  | 1.038  | 0.865  | 0.973  | 1.033 | 1.059 | 未定     | 0.000 | 未定    | 未定  |
| 質量変化率(%)                  |             | 0.31   | 0.09   | 0.29   | 0.09   | 0.39   | 0.30   | -21.59 | 0.68  | 0.57  | 未定     | -102  | 未定    | 未定  |

\*1: 20,000mJ/cm<sup>2</sup>紫外線を照射しても硬化しなかった。  
\*2: 硬化物の分解に良く、手に取ると壊れたため評価不能

【0036】なお、実施例、比較例に記載する各試験方法は次のとおりである。

①. 光硬化性試験 ( $\text{mJ}/\text{cm}^2$ ) は、内径30mmのポリエチレン製キャップを用意し、このキャップに実施例及び比較例で調整した各組成物を1g取り、これをベルトコンベアー式紫外線照射装置の中を通過させて光を照射した。そして、各組成物が硬化するまでの光の照射量を、前記紫外線照射装置内を試料が通過する回数により算出し積算光量で示した。尚、ここで用いた紫外線照射装置(オーク製作所社製 ベルトコンベアー式紫外線照射装置 HMW-244-11CM)は、4kW高圧水銀灯を持ち1回の光照射による積算光量は、約1000mJ/cm<sup>2</sup>である。また、積算光量は積算光量計UV-350(オーク製作所製)により測定した値である。

②. 耐溶剤性試験は、光硬化性試験と同様の方法で光硬化させた試料約1gをアセトン100mlを取り分けたプラスチック容器に投入し、スターラーと攪拌子を用いて2時間攪拌後、計算式に則った質量変化率にて測定した。

質量変化率(%) = (浸漬後の試料の質量 - 浸漬前の試料の質量) / 浸漬前の試料の質量 × 100

③せん断接着強さ試験は、所定の材料を用いて成形した厚さ2.0mm、幅25mm、長さ100mmのテストピース(アサヒビーテック社製)を用意し、接着剤を塗布後10mm×25mmの接着面積で張り合わせ、積算光量約1000mJ/cm<sup>2</sup>に調整した①記載の照射装置を用い積算光量3000mJ/cm<sup>2</sup>で照射・硬化させ、25℃にて24時間養生後測定(オリエンテック社製 TENSILON UTM-2.5T)を行った。

【実施例1～9および比較例1～4】以下に実施例および比較例を挙げてこの発明を説明するが、この発明はこれら実施例により限定されるものではない。下表1に示すように本発明のα-シアノアクリレート含有光硬化性樹脂組成物をそれぞれ調整した。そしてそれぞれの組成物を次の各項目ごとに試験した結果を表1に示す。なお、上記の調整は暗室で行い遮光容器に保存した。

### 【0035】

### 【表1】

【0037】この表1の結果から、実施例1～6と比較例1、実施例7～9と比較例2比較すると本発明のα-シアノアクリレート含有光硬化性樹脂組成物は耐溶剤性が向上していることが分かる。また比較例3、4より(C)成分、(D)成分のいずれが欠けても十分な硬化物が得られないことが分かる。

【0038】なお、表1中のTB1741とはスリーボンド社製α-シアノアクリレート系接着剤を表し、エチルα-シアノアクリレートを主成分としてこれに極僅か安定剤や重合禁止剤を加えたものである。A-TMPTとはNKエステルA-TMPT(トリメチロールプロパントリアクリレート 新中村化学工業社製)を、TMPTとはNKエステルTMPT(トリメチロールプロパントリメタクリレート新中村化学工業社製)を、TMPPADとは2,4,6-トリメチルベンゾイルフェニルフォスフィニックアシッドエチルエステルを、Irg184とはイルガキュア184(1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)を、ダロキュア1173とはダロキュア1173(2-ヒドロキシー-2-メチルー1-フェニルー1-プロパン チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)をそれぞれ表す。

### 【0039】

【実施例10～15および比較例5～7】下表2に示すように本発明のα-シアノアクリレート含有光硬化性樹脂組成物を調整した。そしてそれぞれの組成物を次の各項目ごとに試験した結果を表2に示す。

### 【0040】

### 【表2】

13

14

|          |                            | 実施例10  | 実施例11  | 実施例12  | 実施例13  | 実施例14  | 実施例15  | 比較例5  | 比較例6  | 比較例7  |
|----------|----------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|-------|-------|
| A        | TB1741                     | 18     | 14     | 10     | 10     | 6      | 2      | 20    | 20    | 20    |
| B        | A-TMP-T                    | 2      | 6      | 10     | 10     | 14     | 18     |       |       |       |
| C        | TMP-PAD                    | 0.2    | 0.2    | 0.2    | 0.2    | 0.2    | 0.2    | 0.2   | 0.2   | 0.2   |
| D        | エチルフェロセン                   | 0.0009 | 0.0007 |        |        | 0.0003 | 0.0001 |       |       |       |
|          | ルチノセン                      |        |        |        |        |        |        | 0.006 |       |       |
|          | ジブチルフェロセン                  |        | 0.01   |        |        |        |        | 0.02  |       |       |
|          | Ph (AcAc) <sub>3</sub>     |        |        | 0.008  |        |        |        |       |       | 0.006 |
|          | 光硬化性 (mJ/cm <sup>2</sup> ) | 1000   | 1000   | 2000   | 2000   | 1000   | 1000   | 2000  | 2000  | 2000  |
|          | 硬化性樹脂濃度 (%)                | 1.142  | 1.043  | 1.040  | 1.042  | 1.046  | 1.061  | 0.886 | 0.880 | 0.887 |
|          | 硬化性樹脂濃度 (%)                | 0.892  | 1.130  | 0.892  | 0.892  | 1.048  | 1.101  | 0.800 | 0.800 | 0.800 |
|          | 重量収率 (%)                   | -30.32 | 8.37   | -16.29 | -16.29 | 0      | 1.65   | -100  | -100  | -100  |
| せん断接着    | 72h                        | 材料破壊   | 材料破壊   | 材料破壊   | 材料破壊   | 材料破壊   | 1.7    | 1.0   | 未測定   | 未測定   |
| 強さ (MPa) | 87℃、4℃                     | 材料破壊   | 材料破壊   | 材料破壊   | 材料破壊   | 材料破壊   | 材料破壊   | 3.7   | 未測定   | 未測定   |

【0041】この表2の結果から、実施例10～15と比較例5～7を比較すると本発明の $\alpha$ -シアノアクリレート含有光硬化性樹脂組成物は、分子内に(メタ)アクリロイル基を2つ以上有する光重合性樹脂(B)を含有することにより耐溶剤性が向上していることが分かる。また、せん断接着強さにおいて $\alpha$ -シアノアクリレート(A)を含有している場合接着強度が高いことが分かる。なお、表2中のPt(AcAc)<sub>2</sub>とは、アセチルアセトンプラチニウムを表す。

【0042】

|   | 72045                      | 72045  | 72045  | 72045  | 72045  | 72045  | 72045  | 72045  | 72045  | 72045  | 72045  | 72045  | 72045  |
|---|----------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| A | TB1741                     | 10     | 10     | 10     | 10     | 10     | 10     | 10     | 10     | 10     | 10     | 10     | 10     |
| B | BA-134                     | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      |
|   | EP-4EA                     | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      |
|   | 4EG-A                      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      |
|   | 9EG-A                      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      |
|   | HPP-A                      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      |
|   | NP-A                       | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      |
|   | 1,9ND-A                    | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      |
|   | 1,9ND-A                    | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      |
|   | EA                         | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      |
|   | 2EHA                       | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      |
| C | TMP-PAD                    | 0.20   | 0.20   | 0.20   | 0.20   | 0.20   | 0.20   | 0.20   | 0.20   | 0.20   | 0.20   | 0.20   | 0.20   |
| D | エチルフェロセン                   | 0.0005 | 0.0005 | 0.0005 | 0.0005 | 0.0005 | 0.0005 | 0.0005 | 0.0005 | 0.0005 | 0.0005 | 0.0005 | 0.0005 |
|   | ルチノセン                      | 0.0005 | 0.0005 | 0.0005 | 0.0005 | 0.0005 | 0.0005 | 0.0005 | 0.0005 | 0.0005 | 0.0005 | 0.0005 | 0.0005 |
|   | ジブチルフェロセン                  | 0.0005 | 0.0005 | 0.0005 | 0.0005 | 0.0005 | 0.0005 | 0.0005 | 0.0005 | 0.0005 | 0.0005 | 0.0005 | 0.0005 |
|   | Ph (AcAc) <sub>3</sub>     | 0.0005 | 0.0005 | 0.0005 | 0.0005 | 0.0005 | 0.0005 | 0.0005 | 0.0005 | 0.0005 | 0.0005 | 0.0005 | 0.0005 |
|   | 光硬化性 (mJ/cm <sup>2</sup> ) | 1000   | 1000   | 1000   | 1000   | 1000   | 1000   | 1000   | 1000   | 1000   | 1000   | 1000   | 1000   |
|   | 硬化性樹脂濃度 (%)                | 1.000  | 1.151  | 0.872  | 0.828  | 0.872  | 1.032  | 0.842  | 0.822  | 0.827  | 0.827  | 0.827  | 0.827  |
|   | 硬化性樹脂濃度 (%)                | 1.000  | 0.767  | 0.663  | 1.145  | 1.256  | 1.100  | 0.852  | 1.006  | 0.800  | 0.800  | 0.800  | 0.800  |
|   | 重量収率 (%)                   | 0.24   | -30.75 | -33.30 | 14.73  | 22.13  | 6.15   | 2.08   | 2.38   | -100   | -100   | -100   | -100   |

【0044】この表3の結果から、実施例16～23と比較例8、9を比較して、分子内に(メタ)アクリロイル基を2つ以上有する光重合性樹脂(B)を含有する組成物は、分子内にアクリロイル基を1つのみ有する光重合性樹脂を含有する組成物と比べ耐溶剤性が向上していることが分かる。また、分子内のアクリロイル基を除く部位がアルキル基で構成されている光重合性樹脂(B)を含有する組成物はより耐溶剤性が向上していることが分かる。

【0045】なお、表3中のアクリロイル基数とは(B)成分における分子中のアクリロイル基の総数を、主鎖部位とは、(B)成分におけるアクリロイル基を除いた部位を慣用名で表した。また、EAとはエチルアクリレート、2EHAとは2-エチルヘキシルアクリレート、BA-134とはライトアクリレートBA-134(トリメチロールプロパンアクリル酸安息香酸エステル 共栄社化学社製)を、BP-4EAとはライトアクリレートBP-4EA(EO変成ビスフェノールAジアクリレート 共栄社化学社製)4EG-Aとはライトアクリレート4EG-A(ポリエチレングリコール200ジアクリレート 共栄社化学社製)を、9EG-Aとはライト

【実施例16～23および比較例8、9】つぎに、 $\alpha$ -シアノアクリレート(A)と分子内結合開裂型ラジカル重合開始剤(C)と芳香族電子系配位子を有する周期律表第VII族の遷移金属メタロセン化合物(D)を一定とし、分子内にアクリロイル基を2つ以上有する光重合性樹脂(B)の種類を変えて本発明の組成物を調整した。その結果を表3に示す。

【0043】

【表3】

アクリレート9EG-A(ポリエチレングリコール400ジアクリレート 共栄社化学社製)を、HPP-AとはライトアクリレートHPP-A(ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールジアクリレート 共栄社化学社製)を、NP-AとはライトアクリレートNP-A(ネオペンチルグリコールジアクリレート 共栄社化学社製)を、1,6HX-Aとはライトアクリレート1,6HX-A(1,6-ヘキサジオールジアクリレート 共栄社化学社製)を、1,9ND-Aとはライトアクリレート1,9ND-A(1,9-ノナンジオールジアクリレート 共栄社化学社製)をそれぞれ表す。

【0046】

【実施例24～29】表3同様に、 $\alpha$ -シアノアクリレート(A)と分子内結合開裂型ラジカル重合開始剤(C)と芳香族電子系配位子を有する周期律表第VII族の遷移金属メタロセン化合物(D)を一定とし、分子内に(メタ)アクリロイル基を2つ以上有する光重合性樹脂(B)の種類を変えて本発明の組成物を調整した。その結果を表4に示す。

【0047】

【表4】



|                            | 770446位 | 主鎖位置                   | 第1例24  | 第2例25  | 第3例26  | 第4例27  | 第5例28  | 第6例29  |
|----------------------------|---------|------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| A T B 1 2 4 1              |         |                        | 10     | 10     | 10     | 10     | 10     | 10     |
| B KAYARD TAP1A             | 3       | 7111                   | 10     |        |        |        |        |        |
| TUP-360-A                  | 3       | 7111, 7112, 7113       |        | 10     |        |        |        |        |
| KAYARD D-330               | 3       | 7111, 7112, 7113, 7114 |        |        | 10     |        |        |        |
| A-TIME                     | 4       | 7111                   |        |        |        | 10     |        |        |
| KAYARD D-310               | 5       | 7111, 7112, 7113, 7114 |        |        |        |        | 10     |        |
| KAYARD DPH                 | 5~6     | 7111, 7112, 7113, 7114 |        |        |        |        |        | 10     |
| C T M P P A D              |         |                        | 0.20   | 0.20   | 0.20   | 0.20   | 0.20   | 0.20   |
| D エチルフェロセン                 |         |                        | 0.0005 | 0.0005 | 0.0005 | 0.0005 | 0.0005 | 0.0005 |
| 光硬化性 (mJ/cm <sup>2</sup> ) |         |                        | 1000   | 1000   | 1000   | 1000   | 1000   | 1000   |
| 硬化物重量減量率                   |         |                        | 1.059  | 0.978  | 1.000  | 0.990  | 1.001  | 0.972  |
| 収縮率 (mm/mm)                |         |                        | 1.014  | 1.033  | 0.932  | 0.963  | 1.013  | 0.970  |
| 重量変化率 (%)                  |         |                        | 0.79   | 5.82   | -26.92 | 0.30   | 1.18   | -0.30  |

【0048】表4の結果から、分子内にアクリロイル基を2つ以上有する光重合性樹脂(B)を含有する組成物は、耐溶剤性が優れていることが分かる。また、分子内のアクリロイル基を除く部位がアルキル基で構成されている光重合性樹脂(B)を含有する組成物、およびアクリロイル基をより多く有する光重合性樹脂(B)を含有する組成物はより耐溶剤性が優れていることが分かる。

#### 【0049】

【発明の効果】本発明の $\alpha$ -シアノアクリレート含有光硬化性樹脂組成物は、分子内に(メタ)アクリロイル基を2つ以上有する光重合性樹脂(B)、分子内結合開裂型ラジカル重合開始剤(C)、芳香族電子系配位子を有する周期律表第V I I I族の遷移金属メタロセン化合物

またはPt(AcAc)<sub>2</sub>から選択される1種以上の化合物(D)を添加することで耐溶剤性を向上させることができる。

【0050】また、(メタ)アクリロイル基を除く部分がアルキル基で構成されている光重合性樹脂(B)を選択使用することにより、耐溶剤性をより向上させることができる。さらに、分子内結合開裂型ラジカル重合開始剤(C)としてアシルフォスフィンオキサイト系化合物を、芳香族電子系配位子を有する周期律表第V I I I族の遷移金属メタロセン化合物(D)として低級アルキル置換フェロセン化合物を使用することで、上記の各特性をバランスよく付与することができる。